

PCT

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюро



МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ  
С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)

(51) Международная классификация изобретения <sup>5</sup> : C22C 16/00, C22F 1/18	A1	(11) Номер международной публикации: WO 94/23081 (43) Дата международной публикации: 13 октября 1994 (13.10.94)
(21) Номер международной заявки: PCT/RU93/00180		
(22) Дата международной подачи: 28 июля 1993 (28.07.93)		
(30) Данные о приоритете: 93011504 26 марта 1993 (26.03.93) RU 93028681 23 июня 1993 (23.06.93) RU		
(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US): ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО -ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.А.БОЧВАРА [RU/RU]; Москва 123060, ул. Рогова, д. 5 (RU) [VSESOJUZNY NAUCHNO -ISSLEDOVA -TELSKY INSTITUT NEORGANICHESKIKH MATERIALOV IMENI AKADEMIKA A.A.BOCHVARA, Moscow (RU)].		Глазов 427600, ул. Дзержинского, д. 31, кв. 6 (RU) [DUBROVSKY, Valery Anatolievich, Glazov (RU)]. БИБИЛАШВИЛИ Юрий Константинович [RU/RU]; Москва 125252, Песчаный пер., д. 4, кв. 133 (RU) [BIBILASHVILI, Jury Konstantinovich, Moscow (RU)]. КОТРЕХОВ Владимир Андреевич [RU/RU]; Глазов 427600, ул. Кирова, д. 53, кв. 10 (RU) [KOTREKHOV, Vladimir Andreevich, Glazov (RU)]. КУЗЬМЕНКО Николай Васильевич [RU/RU]; Гла -зов 427600, ул. Толстого, д. 36, кв. 19 (RU) [KUZ -MENKO, Nikolai Vasilievich, Glazov (RU)]. ГУСЕВ Анатолий Юрьевич [RU/RU]; Москва 115533, ул. Нагатинская, д. 9, корп. 1, кв. 59 (RU) [GUSEV, Anatoly Jurieevich, Moscow (RU)]. НИКУЛИН Сергей Анатольевич [RU/RU]; Москва 115569, ул. Маршала Захарова, д. 10, корп. 2, кв. 280 (RU) [NIKULIN, Sergei Anatolievich, Moscow (RU)]. ШЕВНИН Юрий Павлович [RU/RU]; Глазов 427600, ул. Пряникова, д. 33, кв. 49 (RU) [SHEVNIN, Jury Pavlovich, Glazov (RU)]. ШАМАРДИН Валентин Кузьмич [RU/RU]; Димитровград 433510, Ульяновская обл., ул. Театральная, д. 46, кв. 4 (RU) [SHAMARDIN, Valentin Kuzmich, Dimitrovgrad (RU)]. НОВОСЕЛОВ Андрей Евгеньевич [RU/RU]; Димитровград 433510, Ульяновская обл., ул. Ленина, д. 34, кв. 26 (RU) [NOVO -SELOV, Andrei Evgenievich, Dimitrovgrad (RU)]. СОЛОНИН Михаил Иванович [RU/RU]; Москва 123458, ул. Таллинская, д. 19, корп. 1, кв. 73 (RU) [SOLONIN, Mikhail Ivanovich, Moscow (RU)].
(72) Изобретатели; и		
(75) Изобретатели / Заявители (только для US): НИ - КУЛИНА Антонина Васильевна [RU/RU]; Москва 125057, ул. Песчаная, д. 13, кв. 68 (RU) [NIKU -LINA, Antonina Vasilievna, Moscow (RU)]. МАРКЕЛОВ Павел Павлович [RU/RU]; Москва 123098, ул. Маршала Новикова, д. 2, кв. 99 (RU) [MARKELOV, Pavel Pavlovich, Moscow (RU)]. МАРКЕЛОВ Влади -мир Андреевич [RU/RU]; Москва 123308, ул. Мнев -ники, д. 7, корп. 1, кв. 287 (RU) [MARKELOV, Vladimir Andreevich, Moscow (RU)]. ПЕРЕГУД Михаил Михайлович [RU/RU]; Москва 117312, ул. Ферсмана, д. 13, кв. 75 (RU) [PEREGUD, Mikhail Mikhaylovich, Moscow (RU)]. ИВАНОВ Анатолий Николаевич [RU/RU]; Москва 123182, ул. Авиаци -онная, д. 74, корп. 3, кв. 61 (RU) [IVANOV, Anatoly Nikolaevich, Moscow (RU)]. ШЕБАЛДОВ Павел Васильевич [RU/RU]; Москва 125080, ул. Алабяна, д. 10, кв. 276 (RU) [SHEBALDOV, Pavel Vasilievich, Moscow (RU)]. ЛОСИЦКИЙ Анатолий Францевич [RU/RU]; Глазов 427600, ул. К.Маркса, д. 15а, кв. 13 (RU) [LOSITSKY, Anatoly Frantsevich, Glazov (RU)]. ДУБРОВСКИЙ Валерий Анатольевич [RU/RU];		
(64) Title: ZIRCONIUM-BASED MATERIAL, ARTICLE MADE OF THE SAID MATERIAL FOR USE IN THE ACTIVE ZONES OF ATOMIC REACTORS, AND A PROCESS FOR OBTAINING SUCH ARTICLES		(74) Агент: ВСЕСОЮЗНЫЙ ЦЕНТР ПАТЕНТНЫХ УСЛУГ «ПАТИС»; 117279 Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 55а (RU) [ALL-UNION CENTRE OF PATENT SERVICES «PATIS», Moscow (RU)].
(64) Название изобретения: МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ, ИЗДЕЛИЕ ИЗ ЭТОГО МАТЕРИАЛА, ИСПОЛЬЗУЕМОЕ В АКТИВНОЙ ЗОНЕ АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ, И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИХ ИЗДЕЛИЙ		(81) Указанные государства: AU, BG, BR, BY, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, PL, RO, SK, UA, US, европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(57) Abstract		Опубликована С отчетом о международном поиске.
The zirconium-based material proposed according to the present invention contains the following components (proportions are given in wt%): niobium 0.5 to 1.5; tin 0.9 to 1.5; iron 0.3 to 0.6; chromium 0.005 to 0.2; carbon 0.005 to 0.04; oxygen 0.05 to 0.15; silicon 0.005 to 0.15; zirconium accounting for the remainder. The proposed article made from the said material for use in the active zones of atomic reactors has a microstructure formed by the zirconium matrix reinforced by particles of tin- and iron-containing intermetallic compounds, at least 60 % by volume of the total quantity of the iron-containing intermetallic compounds consisting of intermetallic particles of the type $Zr(Nb,Fe)_2$ , $Zr(Fe,Cr, Nb)$ , and $(ZrNb)_3Fe$ . The distance between particles is 0.20 to 0.40 $\mu m$ . The process for producing the above mentioned articles involves producing an ingot, preliminary beta-treatment thereof, production of a blank by hot forming the ingot at the temperature at which alpha-zirconium exists, annealing the blank at a temperature of 380 to 650 °C, cold forming the blank with intermittent annealing at the temperature at which alpha-zirconium exists, and final working of the blank to make the finished product.		

(57) Реферат

Предлагаемый, согласно изобретению, материал на основе циркония содержит следующие компоненты в следующем соотношении, мас.%: ниобий - 0,5-1,5, олово - 0,9-1,5, железо - 0,3-0,6, хром - 0,005-0,2, углерод - 0,005-0,04, кислород - 0,05-0,15, кремний - 0,005-0,15, цирконий - остальное. Предлагаемое изделие, используемое в активной зоне атомных реакторов, из указанного материала имеет микроструктуру, которая представляет собой циркониевую матрицу, упрочненную частицами оловосодержащих и железосодержащих интерметаллидов, при этом по меньшей мере 60 объемных % от общего количества железосодержащих интерметаллидов составляют частицы интерметаллидов типа  $Zr(Nb,Fe)_2$ ,

$Zr(Fe,Cr,Nb)$ ,  $(ZrNb)_3Fe$  при расстоянии между частицами от 0,20 до 0,40 мкм. Способ получения изделий, используемых в активной зоне атомных реакторов, из указанного материала включает изготовление слитка, предварительную бета-обработку слитка, получение заготовки путем горячего формования слитка при температуре существования альфа-циркония, отжиг при температуре от 380 до 650°C, холодное формование заготовки с промежуточными отжигами при температуре существования альфа-циркония и доводка заготовки до получения готового изделия.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AT	Австрия	FI	Финляндия	MR	Мавритания
AU	Австралия	FR	Франция	MW	Малави
BВ	Барбадос	GA	Габон	NE	Нигер
BE	Бельгия	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BF	Буркина Фасо	GN	Гвинея	NO	Норвегия
BG	Болгария	GR	Греция	NZ	Новая Зеландия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
BR	Бразилия	IE	Ирландия	PT	Португалия
CA	Канада	IT	Италия	RO	Румыния
CF	Центральноафриканской Республики	JP	Япония	RU	Российская Федерация
BY	Беларусь	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SD	Судан
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SE	Швеция
CH	Швейцария	KZ	Казахстан	SI	Словения
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	SK	Словакия
CM	Камерун	LK	Шри Ланка	SN	Сенегал
CN	Китай	LU	Люксембург	TD	Чад
CS	Чехословакия	LV	Латвия	TG	Того
CZ	Чешская Республика	MC	Монако	UA	Украина
DE	Германия	MG	Мадагаскар	US	Соединенные Штаты Америки
DK	Дания	ML	Мали	UZ	Узбекистан
ES	Испания	MN	Монголия	VN	Вьетнам

МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ, ИЗДЕЛИЕ  
ИЗ ЭТОГО МАТЕРИАЛА, ИСПОЛЬЗУЕМОЕ В  
АКТИВНОЙ ЗОНЕ АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ, И  
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИХ ИЗДЕЛИЙ

5

Область техники

Настоящее изобретение относится к изготовлению деталей из коррозионностойких сплавов, используемых в качестве конструкционных материалов активной зоны атомных реакторов, а более конкретно - к материалу на основе циркония, изделию из этого материала, используемому в активной зоне атомных реакторов и способу получения этих изделий.

10

Предшествующий уровень техники

К указанным материалам и изделиям из них предъявляется целый ряд требований по прочностным характеристикам, коррозионной стойкости в воде и в среде высокотемпературного водяного пара, по стойкости к наводороживанию, сопротивлению радиационному росту и ползучести. Материал должен обладать высокими технологическими характеристиками, поскольку предназначен для изготовления, например, тонкостенных труб для оболочек твэлов, дистанционирующих решеток и других конструктивных элементов активной зоны атомных реакторов.

15

В наибольшей степени для этой цели подходят материалы на циркониевой основе, содержащие 0,5-1,5 мас.% ниобия, 0,9-1,5 мас.% олова и 0,3-0,6 мас.% железа или в сочетании с ним до 0,2 мас.% хрома. Указанные материалы по сравнению со сплавами, в которых содержание третьего компонента не превышает 0,28 мас.%, обладают более высокой коррозионной стойкостью, включая повышенное сопротивление нодуллярной коррозии, а также более высоким сопротивлением радиационному росту и ползучести.

20

Известен сплав на основе циркония (SU , AI, I75I222), содержащий компоненты в следующем соотношении, мас.%:

25

олово	0,9-1,2
железо	0,3-0,6
ниобий	0,5-1,1
цирконий	- остальное.

- 2 -

Указанный сплав имеет достаточно высокие коррозионно-механические свойства: предел прочности на растяжение до 490-580 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) и 275-365 ( $350^{\circ}\text{C}$ ) МПа, предел текучести до 345-390 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) и 185-245 ( $350^{\circ}\text{C}$ ) МПа, коррозионную стойкость в пароводяной смеси при  $300^{\circ}\text{C}$  и облучение до флюенсов  $3,7 \cdot 10^{24}$  (3400 ч) и  $1 \cdot 10^{25}$  (7840 ч)  $\text{m}^{-2}$  (по увеличению веса) до 30-40 и 80-95  $\text{mg/dm}^2$ , соответственно, скорость ползучести при температуре  $350^{\circ}\text{C}$  и нагрузке 100 МПа до  $(1,3-3,6) \cdot 10^{-5} \text{ %/ч.}$

Однако для данного сплава характерна предрасположенность к образованию в слитке и на ранних стадиях его переработки строчечного расположения крупных частиц (размером до 1,5 мкм) достаточно устойчивого интерметаллида, обогащенного железом ( $\text{ZrFe}_3$ ), что при деформационной обработке сплава с высокими степенями обжатия приводит к зарождению микротрещин в местах скоплений таких частиц. Для устранения крупных частиц в структуре сплава требуется проведение бета( $\beta$ )-обработок слитка с длительными выдержками при высоких температурах, что вызывает повышенный расход металла из-за увеличения толщины удалляемого газонасыщенного слоя и приводит к удорожанию изделий.

Кроме того, несмотря на применение  $\beta$ -обработок в готовых изделиях из этого сплава в структуре вновь образуются достаточно крупные (до 1,0 мкм) частицы железосодержащих интерметаллидов, в том числе  $\text{ZrFe}_3$ , в результате чего общая плотность частиц в альфа( $\alpha$ )-циркониевой матрице заметно снижается. Объясняется это высокой склонностью к коагуляции таких интерметаллидов при температурах рекристаллизационных  $\alpha$ -отжигов между стадиями многократной холодной деформации, которые применяются при изготовлении изделий из указанного сплава. Наличие крупных частиц интерметаллидов с пониженной плотностью распределения в матрице приводят к снижению коррозионной стойкости и характеристик сопротивления разрушению материала изделия.

Известен сплав на основе циркония для изделий легководных реакторов и способ его обработки с целью достижения определенного уровня ползучести материала (США, А, № 5125985).

- 3 -

Указанный сплав содержит, мас.%:

0,5 - 2,0 ниобия;

0,7 - 1,5 олова;

0,07-0,28 по меньшей мере одного металла, выбранного  
5 из группы элементов, включающей железо, никель, хром;  
до 220 млн<sup>-1</sup> углерода;  
остальное - цирконий.

В указанном способе используют  $\beta$ -отжиг после экст-  
рузии, ряд промежуточных уменьшений поперечного сечения  
10 изделия и промежуточных рекристаллизационных  $\alpha$ -отжигов,  
после чего следует конечное уменьшение сечения и конечный  
отжиг изделия для снятия напряжений. Суть способа состоит  
15 в нахождении оптимального сочетания степени уменьшения  
размеров поперечного сечения изделия и температуры проме-  
жуточного отжига после такого уменьшения сечения на стадии  
холодной обработки. На последней стадии после холодной  
20 обработки может использоваться бета-закалка.

Способ обеспечивает получение изделий с постоянной  
скоростью ползучести при температуре 385°C, а также полу-  
25 чение изделий с уменьшением площади поперечного сечения  
до 10-190%.

Однако изделия из указанного сплава имеют недостаточ-  
но широкий комплекс коррозионных свойств, в том числе, не-  
достаточно высокое сопротивление нодулярной коррозии в  
25 кипящей воде. Объясняется это, главным образом, тем, что  
из-за сравнительно низкого содержания третьего компонен-  
та, а это, как правило, железо, не удается получить опре-  
деленный качественный и количественный состав частиц второй  
фазы и необходимую плотность их распределения, обеспе-  
30 чающих в совокупности высокий уровень коррозионных и ме-  
ханических свойств, так как значительный объем среди час-  
тиц второй фазы составляют частицы богатые, в основном,  
ниобием, а железосодержащие интерметаллиды, которые опре-  
35 деляют коррозионно-механические свойства изделия, образу-  
ются в малом количестве и большим межчастичным расстоя-  
нием (более 0,50 мкм).

Кроме того, используя предлагаемый способ обработки,  
невозможно добиться в изделии сочетания высокого сопро-

- 4 -

тивления ползучести, трещиностойкости и сопротивления коррозии, в том числе для сплавов с более высоким содержанием железа - от 0,3 до 0,6 мас.%. Объясняется это тем, что не удается добиться высокой однородности зернистой структуры 5 матрицы сплава с равномерно распределенными в ней мелко-дисперсными частицами (менее 0,1-0,2 мкм) второй фазы. При обработке без бета-закалки на стадии холодной деформации слитка в структуре сплава, в основном, присутствуют частицы второй фазы размером 0,1-0,4 мкм, что не обеспечивает 10 достаточно высокую коррозионную стойкость сплава. Кроме того, при такой обработке не удается избежать наличия отдельных крупных, размером до 1,5 мкм, выделений интерметаллидов типа  $ZrFe_3$ , которые в случае их скоплений снижают вязкость и трещиностойкость материала. Применение 15 бета-закалки на последней стадии холодной обработки позволяет избежать образования крупных интерметаллидов в структуре сплава, однако однократной деформации и отжига после закалки недостаточно для устранения наследуемой строчечности в расположении выделений второй фазы и получения, в 20 целом, однородной мелковзернистой структуры со стабильно высоким уровнем коррозионной стойкости и сопротивления разрушению. Кроме того, после бета-закалки на последней стадии обработки вследствие закалочных напряжений материал (особенно сплавы с повышенным содержанием железа) имеет 25 пониженный запас технологической пластичности, что не позволяет использовать высокие степени холодной деформации на последней стадии обработки и существенно ограничивает возможность применения данного способа для изделий с большим уменьшением поперечного сечения на финишном этапе де- 30 формационной обработки.

Известен материал на основе циркония и способ получения изделия из него (США, А, № 4649023). Материал содержит, мас.%: 0,5 - 2,0 ниобия; 0,9-1,5 олова; 0,09-0,11 третьего компонента из группы, включающей железо, хром, 35 молибден, ванадий, медь, никель и вольфрам; остальное - цирконий.

Способ получения изделий включает следующие стадии:

- изготовление слитка и обработка давлением с получе-

- 5 -

нием заготовки;

- бета-обработка (закалка) заготовки;
- первоначальная механическая обработка заготовки

при температуре ниже 650°C;

- 5
  - бета-отжиг (с быстрым охлаждением);

      - механическая обработка путем многостадийной холодной обработки при температуре менее 650°C;

      - отжиг между стадиями холодной обработки при температуре 500–650°C;

- 10
  - конечный отжиг при температуре ниже 650°C.

Описанный способ обеспечивает равномерное распределение частиц второй фазы средним размером менее 800 Å в

микроструктуре материала, что делает его устойчивым к коррозии и насыщению водородом в среде высокотемператур-

15     ного водяного пара атомных реакторов.

Однако из-за низкого содержания третьего компонента в материале плотность частиц второй фазы, содержащих железо, недостаточна, чтобы обеспечить материалу более высокий уровень сопротивления коррозии.

20     Кроме того, указанный способ может быть использован только для производства изделий из циркониевых материалов, содержащих третий компонент не более 0,25 мас.%. Использование этого способа для изделий из материала с более высоким содержанием третьего компонента (от 0,3 до 0,6 мас.%)

25     приводит к повышенному проценту брака по микротрещинам после первой холодной прокатки с достаточно высокими степенями обжатия, применяемыми на практике. Объясняется это пониженной технологической пластичностью материала из-за высокого уровня в нем остаточных закалочных напряжений в

30     результате бета-отжига и последующего быстрого охлаждения, применяемых перед операциями холодной прокатки.

Осуществление во избежание растрескивания материала первой холодной прокатки с низкими степенями обжатия вызывает необходимость проведения большого числа операций 35     холодной деформации с промежуточными отжигами, что делает способ существенно менее экономичным. При этом ухудшаются и коррозионно-механические свойства материала из-за формирования в материале изделия менее мелкозернистой и

- 6 -

однородной структуры с более крупными выделениями частиц второй фазы с межчастичным расстоянием порядка 0,45 - 0,50 мкм. Связано это с тем, что в данном случае, промежуточный отжиг проводится при более высокой температуре и более продолжительное время, что в конечном итоге и приводит к росту зерна и частиц второй фазы.

#### Раскрытие изобретения

В основу настоящего изобретения поставлена задача создать материал на основе циркония, изделие из этого материала, используемое в активной зоне атомных реакторов, и способ получения этих изделий, которые за счет создания в изделии определенной микроструктуры обеспечили бы этим изделиям более высокий уровень коррозионной стойкости, сопротивления разрушению и стойкости радиационному росту и ползучести.

Такое возможно, во-первых, за счет устранения в материале с повышенным содержанием железа предрасположенности к образованию крупных частиц интерметаллидов, во-вторых, за счет повышения запаса технологической пластичности заготовок к стадии холоднопрокатного передела, что позволяет использовать достаточно высокие степени деформации на первых этапах их холодной обработки. В свою очередь, последнее улучшает однородность структуры материала и способствует формированию определенного состава, дисперсности и равномерности распределения в циркониевой матрице частиц второй фазы, в результате чего обеспечиваются более высокие эксплуатационные характеристики изделий, в том числе, коррозионная стойкость в среде высокотемпературного водяного пара, сопротивление разрушению и стойкость радиационному росту и ползучести.

Поставленная задача решена созданием материала на основе циркония, содержащего ниобий, олово, железо, хром, углерод, кислород и кремний, имеющего микроструктуру, включающую частицы оловосодержащих и железосодержащих интерметаллидов, который, согласно изобретению, содержит компоненты в следующем соотношении, в мас.%:

ниобий	0,5-1,5
олово	0,9-1,5
железо	0,3-0,6

- 7 -

хром 0,005-0,2  
углерод 0,005-0,04  
кислород 0,05-0,15  
кремний 0,005-0,15

5 цирконий - остальное,

при этом микроструктура включает частицы железосодержащих интерметаллидов типа  $Zr(Nb,Fe)_2$ ,  $Zn(Nb,Cr,Fe)$ ,  $(Zr,Nb)_3Fe$ , сумма которых равна или более 60 объемных % от общего содержания железосодержащих интерметаллидов при расстоянии 10 между частицами от 0,20 до 0,40 мкм.

Наличие указанных компонентов и в указанном количестве обеспечивает в процессе изготовления изделий из указанного материала образование в  $\alpha$ -циркониевой матрице частиц второй фазы типа  $Zr(Nb,Fe)_2$ ,  $Zn(Fe,Cr,Nb)$ ,  $(Zn,Nb)_3Fe$ , 15 которые определяют высокие коррозионно-механические свойства изделия. При этом количество этих частиц в общем объеме железосодержащих выделений второй фазы составляет 60 об.% и более, а расстояние между этими частицами составляет от 0,20 до 0,40 мкм.

Добавка хрома в материал с содержанием железа от 0,3 до 0,6 мас.% способствует измельчению частиц интерметаллидов в структуре слитка и на ранних стадиях его переработки за счет связывания значительной части железа в интерметаллиды, содержащие цирконий, железо и хром, размер 25 которых значительно меньше, чем размер частиц типа  $ZrFe_3$ , образующихся в материале в отсутствии хрома. В результате чего не требуется проведения длительных высокотемпературных выдержек при  $\beta$ -обработке. Повышенное содержание железа в материале обеспечивает в изделии необходимый состав и количество железосодержащих интерметаллидов, таких 30 как  $Zr(Nb,Fe)_2$ ,  $Zr(Nb,Cr,Fe)$ ,  $(Zr,Nb)_3Fe$ , которые определяют высокие коррозионно-механические свойства изделия. Кремний и углерод дополнительно измельчают и повышают однородность структуры материала. Кислород также 35 измельчает структуру и используется еще как твердорасторвенный упрочнитель.

Все вышеперечисленные факторы при получении, согласно изобретению, изделий из предлагаемого материала, используемых в активной зоне атомных реакторов, способст-

- 8 -

вуют формированию в конечном изделии однородной мелкозернистой  $\alpha$ -циркониевой матрицы с равномерно распределенными в ней частицами железосодержащих интерметаллидов, основная масса которых имеет размеры менее 0,1 мкм при 5 межчастичном расстоянии от 0,20 мкм до 0,40 мкм, при этом не менее 60 об.% частиц в сумме составляют интерметаллиды типа  $Zr(Nb,Fe)_2$ ,  $Zr(Nb, Cr, Fe)$ ,  $(Zr, Nb)_3Fe$ .

Наличие такой микроструктуры в изделии из данного сплава обеспечивает им высокую коррозионную стойкость, включая повышенное сопротивление нодулярной коррозии, высокую пластичность и сопротивление разрушению, повышенную стойкость к радиационному росту и ползучести.

Поставленная задача решена также созданием способа получения изделий, используемых в активной зоне атомных 15 реакторов, из материала на основе циркония, содержащего ниобий, олово, железо, хром, углерод, кислород, кремний, включающего изготовление слитка, предварительную  $\beta$ -обработку слитка, получение заготовки путем горячего формования слитка при температуре существования  $\alpha$ -циркония, холодное формование заготовки с промежуточными отжигами при 20 температуре существования  $\alpha$ -циркония и доводка заготовки до готового изделия, в котором, согласно изобретению, используют материал, содержащий компоненты в следующем соотношении, мас.%:

25	ниобий	- 0,5-1,5
	олово	- 0,9-1,5
	железо	- 0,3-0,6
	хром	- 0,005-0,2
	углерод	- 0,005-0,04
30	кислород	- 0,05-0,15
	кремний	- 0,005-0,15
	цирконий	- остальное,

при этом после горячего формования слитка при температуре существования  $\alpha$ -циркония заготовку отжигают при температуре от 380° до 650°C.

Использование предлагаемого способа позволяет повысить запас технологической пластичности материала за счет формирования при указанном  $\alpha$ -отжиге более равновесной и

- 9 -

однородной с точки зрения степени рекристаллизации структуры матрицы с более низкой плотностью дислокаций. Одновременно с процессом рекристаллизации  $\alpha$ -циркониевой матрицы начинают образовываться частицы второй фазы типа

5  $Zr(Nb,Fe)_2$ ,  $Zr(Nb,Cr,Fe)$ ,  $(Zr,Nb,Nb)_3Fe$ . Это дает возможность осуществлять холодное формование заготовки на первых стадиях с повышенными степенями деформации. Более высокая степень деформации металла на первом этапе холодной обработки способствует снижению температуры начала 10 рекристаллизации зернистой структуры при последующем промежуточном отжиге за счет увеличения накопленной при деформации энергии активации этого процесса. Такая ситуация позволяет проводить промежуточный отжиг между стадиями 15 холодной обработки при более низкой температуре, что замедляет рост частиц второй фазы другого типа (например,  $ZrFe_3$ ) во время этого отжига. Это также способствует образованию частиц второй фазы типа  $Zn(NbFe)_2$ ,  $Zn(Nb,Cr,Fe)$ ,

20  $(ZnNb)_3Fe$  в количестве 60 объемных % и более от общего количества железосодержащих интерметаллидов, а также более дисперсному распределению частиц второй фазы в объеме изделия. А это, в свою очередь, благоприятно сказывается на эксплуатационных характеристиках изделия, таких как коррозионная стойкость, пластичность и сопротивление разрушению.

25 Кроме того, увеличение степени деформации материала на первых стадиях холодного формования заготовки повышает технологичность способа и делает процесс изготовления изделий более экономичным, что позволяет распространить его на большую номенклатуру циркониевых материалов и изделий из них.

30 Желательно после  $\beta$ -обработки перед горячим формированием слитка заготовку отжигать при температуре 380–650°C. Такой отжиг снимает закалочные напряжения, уменьшает и выравнивает плотность дислокаций по сечению заготовки и приводит материал к более равновесному состоянию, что существенно повышает запас его пластичности и вязкости. В результате такого отжига процесс горячего формования можно проводить с большей вытяжкой и при более низкой температуре.

- 10 -

Особенно важно применение этого отжига для материалов с содержанием железа 0,3-0,6 мас.%, так как с увеличением содержания железа, на каждые его 0,1 мас.%, температура перехода ( $\alpha$  плюс  $\beta$ ) структуры в  $\alpha$ -структуре снижается

5 приблизительно на  $15^{\circ}\text{C}$ . Поэтому предлагаемый отжиг после  $\beta$ -обработки дает возможность проведения горячего формования с высокими степенями вытяжки при более низкой температуре, что делает предлагаемый способ более универсальным.

10 Целесообразно перед  $\alpha$ -отжигом после горячего формования заготовку подвергать  $\beta$ -закалке с температурой от 900 до  $1100^{\circ}\text{C}$ , при этом указанный  $\alpha$ -отжиг осуществлять при температуре от 380 до  $520^{\circ}\text{C}$ .

15 При таком сочетании  $\beta$ -закалки и  $\alpha$ -отжига после горячего формования обеспечивается высокий запас технологической пластичности в материале. При этом холодное формование заготовки на начальной стадии можно проводить с

высокими степенями обжатия. Применение указанной  $\beta$ -закалки с  $\alpha$ -отжигом перед холодной обработкой заготовки приводит

20 к более мелкодисперсному распределению частиц второй фазы в матрице изделия. Получается это за счет того, что  $\beta$ -закалка полностью растворяет интерметаллиды и другие частицы второй фазы, образовавшиеся на ранних стадиях технологического передела. Последующий  $\alpha$ -отжиг при температуре

25  $380-520^{\circ}\text{C}$  снимает закалочные напряжения, снижает плотность дислокаций в матрице в результате процесса полигонизации, но не приводит к повторному образованию интерметаллидов и

других частиц второй фазы из  $\beta$ -циркониевых прослоек, расположенных между пластинами закаленной структуры мартен-

30 ситного типа. Прослойки сохраняют свою форму и остаются достаточно пластичными, изменяя лишь свою внутреннюю микроструктуру. Такая закаленно-отожженная пластинчатая структура по сравнению со структурой после  $\beta$ -закалки без  $\alpha$ -отжига, имеет существенно более высокий запас вязкости, что

35 позволяет осуществлять холодное формование заготовки с более высокими степенями обжатия. В результате холодного формования  $\beta$ -циркониевые прослойки закаленно-отожженной

## - II -

структуры материала вытягиваются в направлении прокатки, утоняясь и частично фрагментируя в наиболее напряженных участках. Последующий отжиг приводит к образованию из этих тонких прослоек более мелких частиц второй фазы,

5 в основном, типа  $Zr(Nb,Fe)_2$ ,  $Zr(Nb,Cr,Fe)$ ,  $(Zr,Nb)_3Fe$  и в большем количестве. Чем больше степень холодной деформации, тем тоньше можно получить прослойки и отжиг проводить при более низкой температуре, не допуская роста частиц. Таким образом, в конечном изделии мелкодисперсные частицы указанного типа образуются в количестве 60 об.% и

10 более от общего объема железосодержащих частиц второй фазы и будут равномерно распределены в матрице изделия с высокой плотностью. Такая микроструктура обладает более высокой пластичностью, сопротивлением разрушению и коррозионной стойкостью.

15

Желательно  $\beta$ -закалку проводить со скоростью от  $60^{\circ}C/c$  до  $1000^{\circ}C/c$ . В этом случае образуется более мелкодисперсная структура с узкими пластинами неравновесной  $\alpha$ -циркониевой фазы, между которыми находятся более тонкие прослойки  $\beta$ -циркониевой фазы, из которых при последующих операциях холодной обработки с промежуточными отжигами образуются интерметаллиды и другие частицы второй фазы. Чем меньше пластины и тоньше прослойки между ними, тем мельче образуются частицы второй фазы, меньше межчастичное расстояние и, соответственно, больше плотность этих частиц. Более дисперсное и равномерное распределение частиц второй фазы в матрице изделия приводит к более высокой пластичности, сопротивлению разрушению и коррозионной стойкости.

Лучший вариант осуществления изобретения

30 Способ изготовления изделий (например труб), используемых в активной зоне атомных реакторов, из материала на основе циркония, осуществляется следующим образом.

Слиток из материала, содержащего, мас.%: 0,5-1,5 ниобия, 0,9-1,5 олова, 0,3-0,6 железа, 0,005-0,2 хрома, 35 0,005-0,04 углерода, 0,05-0,15 кислорода, 0,005-0,15 кремния, остальное - цирконий, изготавливают, например, вакуумно-дуговым переплавом.

Наличие указанных компонентов при их указанном соот-

- 12 -

ношении обеспечивает изделиям высокий уровень коррозионной стойкости, сопротивления разрушению и стойкости радиационному росту и ползучести. В качестве основы материала используется цирконий, обладающий низким сечением захвата 5 нейтронов, и наиболее широко используемый в атомной энергетике.

Олово повышает коррозионную стойкость циркония и главным образом, обеспечивает ему необходимый уровень прочности, сопротивления ползучести и других эксплуатационных 10 характеристик.

Повышенное содержание железа обеспечивает в изделии необходимый состав и количество железосодержащих интерметаллидов таких как  $Zr(Nb,Fe)_2$ ,  $Zr(Fe, Cr, Nb)$ ,  $(Zr, Nb)_3Fe$ , которые определяют высокие коррозионно- 15 механические свойства изделия.

Добавки хрома в материал с повышенным содержанием железа способствуют измельчению частиц интерметаллидов в структуре слитка и на ранних стадиях его переработки. В результате чего не требуется проведения длительных 20 высокотемпературных выдержек при  $\beta$ -обработке.

Кремний и углерод измельчают и повышают однородность структуры материала.

Кислород измельчает структуру материала, а так же используется как твердорастворный упрочнитель.

25 Ниобий повышает прочностные свойства циркония и, образуя с ним и железом мелкодисперсные частицы второй фазы в циркониевой матрице, улучшает ее коррозионную стойкость.

При содержании в материале ниобия менее 0,5 мас.%, железа менее 0,3 мас.% и хрома менее 0,005 мас.% в  $\alpha$ -циркониевой матрице конечного изделия доля интерметаллидов 30 типа  $Zr(Nb,Fe)_2$ ,  $Zr(Nb,Cr,Fe)$ ,  $(Zr, Nb)_3Fe$  в сумме будет существенно меньше 60 об.% от общего объема железосодержащих частиц второй фазы, в результате чего коррозионная стойкость материала заметно снижается. При содержании ниобия 35 более 1,5 мас.% в материале образуется значительное количество крупных частиц  $\beta$ -ниобиевой фазы, что снижает сопротивление материала коррозии.

- 13 -

Содержание железа в материале более 0,6 мас.% приводит к образованию скоплений крупных частиц интерметаллида типа  $ZrFe_3$ , излишней коагуляции других железосодержащих частиц второй фазы с межчастичным расстоянием менее 0,20 мкм. В результате материал будет иметь пониженную технологичность в процессе деформационной обработки и более низкое сопротивление разрушению в готовом изделии.

При содержании хрома более 0,2 мас.% в материале могут образовываться бинарные интерметаллиды циркония с хромом, ухудшающие технологичность и сопротивление разрушению материала.

Низкое содержание олова (менее 0,9 мас.%) снижает кратковременную и длительную прочность материала. Кроме того, такое количество олова в меньшей степени подавляет вредное влияние возможной примеси азота на сопротивление материала коррозии. Если олова в материале будет больше 1,5 мас.%, то заметно снижается технологичность материала при горячей и особенно холодной обработке давлением.

Малое содержание кислорода (менее 0,05 мас.%) практически не дает твердорасторвного упрочнения  $\alpha$ -циркониевой матрицы, а содержание кислорода более 0,15 мас.% снижает технологичность материала.

Содержание кремния менее 0,005 мас.% недостаточно для диспергирования и повышения однородности литой структуры материала, так как в этом случае формируется, преимущественно, крупнопластинчатая структура, что отрицательно сказывается на коррозионно-механических свойствах готового изделия. При содержании кремния сверх 0,15 мас.% в материале образуются интерметаллиды с кремнием, ухудшающие его технологичность и характеристики трещиностойкости и сопротивления коррозии изделия.

Низкое содержание углерода (менее 0,005 мас.%) снижает коррозионную стойкость материала, а при содержании углерода более 0,04 мас.% образуется избыток карбида циркония, который как и интерметаллиды кремния снижает технологичность и сопротивление разрушению материала.

После выплавки слиток подвергают механической  $\beta$ -обработке, например, давлением при температуре от 1070 до

- 14 -

900<sup>0</sup>C с уменьшением диаметра приблизительно в 5 раз. После этого обработанный давлением слиток нагревают до температуры, например, 1050<sup>0</sup>C, а затем закаливают в воде.

После удаления поверхностного газонасыщенного слоя закаленную заготовку отжигают при температуре от 380<sup>0</sup>C до

5 650<sup>0</sup>C. В результате отжига примерно вдвое увеличивается ударная вязкость закаленной заготовки за счет снятия закалочных напряжений, снижения и выравнивания плотности дислокаций по сечению заготовки и частичной трансформации

10 пластинчатой структуры с образованием участков вытянутых полигонизированных зерен  $\alpha$ -циркониевой фазы. Одновременно с изменением структуры матрицы появляются строчки частиц интерметаллидов, в том числе, типа  $Zr(NbFe)_2$ ,  $Zr(Fe,Cr,Nb)$ ,

15  $(ZrNb)_3Fe$ , сформировавшиеся из прослоек остаточной  $\beta$ -циркониевой фазы.

Отжиг ниже температуры 380<sup>0</sup>C недостаточен для существенных структурных изменений в сплаве, приводящих к необходимому повышению запаса технологической пластичности.

Отжиг выше 650<sup>0</sup>C для сплавов с повышенным содержанием тре-

20 тьего компонента, например, железа, приводит к дополнительному образованию остаточной  $\beta$ -циркониевой фазы из-за попадания в область  $\alpha$  плюс  $\beta$  структуры, что в результате приводит к образованию крупных частиц интерметаллидов, ухудшающих пластичность, сопротивление разрушению и коррозионную стойкость материала изделия.

Затем отожженную заготовку подвергают горячему формированию (например, прессованию) при температуре существования  $\alpha$ -циркония, например, 620<sup>0</sup>C, с вытяжкой ( $\mu$ ) приблизительно от 5 до 12 раз и получением трубной заготовки.

30 Затем прессованную заготовку подвергают  $\beta$ -закалке с температуры от 900<sup>0</sup>C до 1100<sup>0</sup>C со скоростью охлаждения от 60<sup>0</sup>C/с до 1000<sup>0</sup>C/с. В результате  $\beta$ -закалки образуется структура мартенситного типа с пластинами неравновесной  $\alpha$ -циркониевой фазы шириной от 0,4 до 1,5 мкм и узкими

35 прослойками остаточной  $\beta$ -циркониевой фазы поперечным размером до 0,1 мкм, а частицы интерметаллидов, образовавшиеся ранее, растворяются при нагреве и выдержке перед закалкой. Такая пластинчатая структура после  $\beta$ -закалки характер-

- 15 -

ризуется значениями ударной вязкости в интервале от 80 до 120 кДж/м<sup>2</sup>.

Закалка с температуры ниже 900°C не приводит к образованию однородной тонкопластинчатой структуры, так как 5 в этом случае при нагреве перед закалкой сплав будет иметь  $\alpha$  плюс  $\beta$  структуру. Нагрев перед закалкой до температуры выше 1100°C приводит к чрезмерному росту зерен  $\beta$ -циркониевой фазы, что заметно ухудшает технологичность сплава 10 после закалки и последующего отжига. Кроме того, более высокотемпературный нагрев требует дополнительных затрат электроэнергии, что снижает экономичность способа обработки.

Закалка со скоростью менее 60°C/с приводит к менее 15 тонкопластинчатой структуре неравновесной  $\alpha$ -циркониевой фазы с более грубыми прослойками остаточной  $\beta$ -циркониевой фазы. При этом в процессе охлаждения отдельные прослойки успевают фрагментироваться с образованием строчек интерметаллидов, которые при последующих отжигах укрупняются и ухудшают свойства сплава. Сверхвысокие скорости закалки более 20 1000°C не приводят к дополнительному измельчению структуры, поэтому, с точки зрения экономичности способа, охлаждение с такими скоростями нецелесообразно и трудноосуществимо.

Затем осуществляют отжиг при температуре от 380°C 25 до 520°C, который увеличивает значение ударной вязкости закаленного материала до 200 - 250 кДж/м<sup>2</sup>, существенно снижает прочностные характеристики и повышает пластичность материала. После такого отжига в некоторых кристаллах (пластинах) неравновесной  $\alpha$ -циркониевой фазы образуется 30 полигональная субструктура. Наблюдаются исходные вытянутые пластины этой  $\alpha$ -циркониевой фазы и участки с размытой мелкокристаллической структурой. Прослойки остаточной  $\beta$ -циркониевой фазы между пластинами становятся менее четкими (как-бы размытыми) и в отдельных местах прерывистыми. 35 Образования интерметаллидов при таком отжиге не происходит.

Отжиг ниже 380°C не приводит к заметному повышению запаса технологической пластичности закаленного сплава,

- 16 -

а при отжиге выше  $520^{\circ}\text{C}$  начинается фрагментация прослоек  $\beta$ -циркониевой фазы с образованием на их месте протяженных строчек интерметаллидов, что в условиях холодной деформации с большими степенями обжатия приводит к образованию 5 микротрещин.

Затем заготовку после такого отжига подвергают однократной холодной обработке давлением с вытяжкой ( $\mu$ ) приблизительно в 1,5-2,5 раза и деформацией ( $\epsilon$ ) 30-60%. Для 10 получения в последующем более мелкодисперсной структуры предпочтительно указанную холодную обработку осуществлять с максимальными степенями обжатия.

После однократной холодной деформации заготовку подвергают промежуточному рекристаллизационному  $\alpha$ -отжигу (как правило, при температуре  $540-640^{\circ}\text{C}$ ). При таком 15  $\alpha$ -отжиге в деформированной матрице идут процессы рекристаллизации зернистой структуры и образования из прослоек  $\beta$ -циркониевой фазы частиц интерметаллидов и других выделений второй фазы. Чем больше была предварительная степень деформации, тем интенсивнее идут оба этих процесса 20 и при более низкой температуре  $\alpha$ -отжига. В результате формируется мелкозернистая  $\alpha$ -циркониевая матрица с мелкими частицами второй фазы, в том числе интерметаллидами типа  $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ ,  $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Cr},\text{Fe})$ ,  $(\text{ZrNb})_3\text{Fe}$ , расположенным 25 в основном строчками на местах исходных прослоек  $\beta$ -циркониевой фазы.

Операции холодной деформации и  $\alpha$ -отжига повторяют еще, как правило, три-четыре раза в зависимости от номенклатуры изделия. За счет чередования процессов деформации и рекристаллизации  $\alpha$ -циркониевая матрица материала становится более мелкозернистой, а строчечность в расположении частиц второй фазы устраняется.

Таким образом, в конечном изделии формируется полностью рекристаллизованная структура  $\alpha$ -циркониевой матрицы с размером зерна в основном от 3 до 5 мкм и равномерно 30 распределенными в этой матрице частицами железосодержащих интерметаллидов в основном размером менее 0,1 мкм, при межчастичном расстоянии 0,20-0,40 мкм, плотностью 15-25 мкм<sup>-2</sup>, при этом более 60 объемных % из общего объема

- 17 -

указанных частиц составляют интерметаллиды типа

$Zr(Nb,Fe)_2$ ,  $Zr(Nb,Cr,Fe)$ ,  $(Zr,Nb)_3Fe$ .

Такая однородная и мелкодисперсная структура определяет высокий уровень пластичности, сопротивления разрушению и коррозионной стойкости материала изделия, применяемого в активной зоне атомного реактора.

Если в общем объеме частиц второй фазы доля интерметаллидов  $Zr(Nb,Fe)_2$ ,  $Zr(Nb,Cr,Fe)$ ,  $(Zr,Nb)_3Fe$  составит менее 60 об.%, тогда в структуре материала будет иметься значительное количество частиц нежелательных фаз, например, таких как  $ZrFe_3$  или  $\beta$ -ниобиевая фаза, имеющих более крупные размеры. В результате этого железосодержащие частицы второй фазы в целом будут распределены в  $\alpha$ -циркониевой матрице с межчастичным расстоянием более 0,40 мкм и по этой причине коррозионная стойкость материала будет снижаться.

Распределение железосодержащих частиц с межчастичным расстоянием более 0,40 мкм наблюдается при легировании материала железом менее 0,3 мас.%.

В случае легирования циркония ниобием, железом и хромом сверх верхнего предела содержания этих компонентов в предлагаемом материале, межчастичное расстояние в материале изделия, изготовленного по предлагаемому способу, может быть меньше 0,20 мкм, а изделия с такой структурой имеют пониженные характеристики пластичности, сопротивления разрушению и ползучести.

Для лучшего понимания изобретения ниже приведены конкретные примеры его выполнения.

#### Пример I

Из материала, содержащего, мас.%: 1,5 ниобий, 0,9- слова, 0,5 - железа, 0,005 - хрома, 0,007 углерода, 0,06- кислорода, 0,009 - кремния, остальное - цирконий, изготавливали слиток методом вакуумно-дуговой плавки. Слиток подвергали ковке при температуре от 1070°C до 900°C с уменьшением диаметра в 5 раз. Затем кованную заготовку нагревали до температуры 1050°C и закаливали в воде. После удаления поверхностного газонасыщенного слоя закаленную заготовку резали на мерные длины, сверлили отверстия и отжигали

- 18 -

при температуре 620°C. После этого мерные с отверстием заготовки подвергали прессованию при температуре 620°C с вытяжкой в 10 раз и получением трубной заготовки с толщиной стенки 5,5 мм и внешним диаметром 33 мм. Далее прес-

5 сованную трубчатую заготовку закаливали с температуры 950°C со скоростью около 100°C/c, а затем подвергали отжигу при температуре 425°C. Отожженные заготовки подвергали холодной обработке по пятипрокатной деформационной схеме с суммарной деформацией (по стенке и диаметру) на 10 первой и последующих прокатках приблизительно в 50% и промежуточными отжигами при температуре 620°C. Окончательный отжиг после холодной прокатки проводили при температуре 580°C. После проведения операции доводки, получали готовые трубы диаметром 9,15 мм с толщиной стенки 0,65 мм.

#### 15 Пример 2

Способ осуществляли аналогично примеру 1. Различие состояло в том, что материал содержал в мас.%: 0,8 ниобия, 1,0 олова, 0,6 железа и 0,01 хрома, отжиг перед горячим прессованием проводили при температуре 650°C,  $\beta$ -закалку прессованной трубной заготовки проводили с температуры 900°C со скоростью 500°C/c, а последующий отжиг - при температуре 380°C.

#### Пример 3

Способ осуществляли аналогично примеру 2. Различие состояло в том, что материал содержал в мас.%: 1,0 ниобия, 0,3 железа, 0,04 углерода, 0,007 кремния, отжиг перед горячим прессованием проводили при температуре 520°C,  $\beta$ -закалку прессованной трубной заготовки проводили с температуры 1100°C со скоростью 1000°C/c, а последующий отжиг - при температуре 520°C.

#### Пример 4

Способ осуществляли аналогично примеру 3. Различие состояло в том, что материал содержал в мас.%: 1,5 олова, 0,15 хрома, 0,006 углерода. Отжиг перед горячим прессованием проводили при температуре 380°C,  $\beta$ -закалку осуществляли с температурой 1000°C со скоростью 60°C/c, а последующий отжиг - при температуре 450°C.

- 19 -

Пример 5

Способ осуществляли аналогично примеру 4. Различие состояло в том, что материал содержал в мас.%: 1,3 олова, 0,005 хрома, 0,005 кремния, 0,01 кислорода, отжиг перед горячим прессованием проводили при температуре 620°C,  $\beta$ -закалку прессованной трубной заготовки не делали, а подвергали ее отжигу при температуре 650°C.

Пример 6

Способ осуществляли аналогично примеру 4. Различие состояло в том, что материал содержал в мас.%: 1,2 олова, 0,4 железа, 0,008 хрома, 0,005 углерода, 0,05 кислорода, 0,15 кремния и отжига перед горячим прессованием не проводили.

Пример 7

Способ осуществляли аналогично примеру 6. Различие состояло в том, что материал содержал 0,05 мас.% кремния, не проводили  $\beta$ -закалку прессованной трубной заготовки, а ее отжиг проводили при температуре 520°C.

Пример 8

Способ осуществляли аналогично примеру 7. Различие состояло в том, что материал в мас.% содержал: 0,5 ниобия, 1,0 олова, 0,3 железа, 0,2 хрома, 0,01 углерода, 0,15 кислорода, а отжиг прессованной заготовки проводили при температуре 380°C.

Содержание компонентов и режимы операций предлагаемого способа для всех примеров приведены в таблице 1. Характеристики структуры и свойств полуфабрикатов и готовых труб приведены в таблице 2. Сопротивление разрушению оценивали по значениям ударной вязкости материала перед первой холодной прокаткой и по наличию микротрещин после первой холодной прокатки, что также характеризует и запас технологической пластичности материала.

Микроструктуру материала готовых изделий характеризовали размером основной массы частиц второй фазы (интерметаллидов), средним межчастичным расстоянием и долей частиц  $Zr(Nb,Fe)_2, Zr(Nb,Cr,Fe), (Zr,Nb)_3Fe$  в общем объеме железосодержащих частиц второй фазы. Свойства готовых труб характеризовали значениями пластичности (удли-

- 20 -

нения) при испытании образцов на растяжение в продольном направлении, по увеличению веса образцов в воде автоклава при температуре 400°C в течение 72 часов и при температуре 350°C в течение 3000 часов, по скорости ползучести в течение 3000 часов испытаний при температуре 350°C и нагрузке 100 МПа и по деформации радиационного роста при облучении образцов до флюенса 5,4.  $10^{26} \text{ м}^{-2}$  ( $E > 0,1 \text{ МэВ}$ ).

Таблица I

Содержание компонентов, мас.%							
при- ме- ра	ниобий	олово	железо	хром	угле-	кисло-	крем-
	:	:	:	:	род	род	ний
I	2	3	4	5	6	7	8
I	1,5	0,9	0,5	0,005	0,007	0,06	0,009
2	0,8	1,0	0,6	0,01	0,007	0,06	0,009
3	1,0	1,0	0,3	0,01	0,04	0,06	0,007
4	1,0	1,5	0,3	0,15	0,006	0,06	0,007
5	1,0	1,3	0,3	0,005	0,006	0,01	0,005
6	1,0	1,2	0,4	0,008	0,005	0,05	0,15
7	1,0	1,2	0,4	0,008	0,005	0,05	0,05
8	0,5	1,0	0,3	0,2	0,01	0,15	0,05
9	1,0	1,0	0,5	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,05	менее 0,005
10	1,0	1,0	0,1	менее 0,005	менее 0,005	менее 0,05	менее 0,005

Продолжение таблицы I

при- ме- ра	Температура отжига пе- ред горячим прессовани- ем, °C	Режим $\beta$ -закалки температура, °C	скорость охлаждения, °C	Температура отжига перед первой холо- дной прокаткой, °C
I	9	10	II	I2
I	620	950	100	425
2	650	900	500	380
3	520	1100	1000	520
4	380	1000	60	450
5	620	-	-	650

- 21 -

### Продолжение таблицы I

I	9	I0	I1	I2
6	-	I000	60	450
7	-	-	-	520
8	-	-	-	380
9	-	I000	I00	-
I0	-	I000	I00	-

Таблица 2

ММ при- ме-ра	Свойства полуфаби- катов	Характеристики частиц второй фазы в материале готовых труб
	: Ударная вязкость трубной заготовки, посту- пающей на I-ю холодную прокатку : $\text{кДж}/\text{м}^2$	: Наличие трещин после I-й прокатки
		: Размер основной массы частиц, мкм
		: Среднее расстояние между частицами, мкм
		: Доля частиц $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ в общем объеме частиц второй фазы, %
		: $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Cr}, \text{Fe})$
		: $(\text{Zr}, \text{Nb})_3\text{Fe}$
		: : : :

I	2	3	4	5	6
I	220	нет	менее 0,I	0,23	80
2	200	нет	"- 0,I	0,23	80
3	210	нет	"- 0,I	0,24	75
4	225	нет	"- 0,09	0,22	85
5	I80	нет	"- 0,15	0,30	60
6	230	нет	"- 0,I	0,23	70
7	I75	нет	"- 0,13	0,28	65
8	I60	нет	"- 0,II	0,26	80
9	I00	есть	- - -	- - -	- - -
10	I20	нет	менее 0,I	0,45	менее 50

- 22 -

## Продолжение таблицы 2

№ при- ме- ра	Свойства материала готовых труб				
	Удлине- ние в осевом направ- лении, %	Увеличение веса: ва, мг/дм <sup>2</sup>	Скорость ползучес- ти при 350°C. Г= 100 МПа за 3000ч,	Деформация радиационного роста при флю- енсе	
I	44	17,8	40,2	1,7	0,30
2	44	17,4	39,5	1,6	0,27
3	43	18,5	42,1	1,4	0,32
4	45	17,0	38,4	1,3	0,35
5	36	20,7	57,1	1,8	0,35
6	47	18,0	41,3	1,3	0,38
7	38	19,6	48,2	1,6	0,43
8	40	18,8	44,1	1,2	0,40
9	-	-	-	-	-
10	46	23,1	65,3	3,5	0,60

Как видно из приведенных примеров использование предлагаемого материала и способа получения изделий из него обеспечивает формирование в материале изделия однородной структуры с мелкодисперсным и равномерным распределением частиц второй фазы, более 60 об.%, которой составляют частицы интерметаллидов  $Zr(Nb,Fe)_2$ ,  $Zr(Nb,Cr,Fe)$ ,  $(Zr,Nb)_3Fe$ . В результате формирования такой микроструктуры материал изделия имеет высокое сопротивление разрушению, повышенную пластичность и сопротивление коррозии, высокую стойкость к радиационному росту и низкую скорость ползучести.

Для сравнения в примерах 9 и 10 (таблиц I и 2) приведен способ изготовления труб, осуществленный по известной технологии (US, A, № 4649023 - прототип), при этом в примере 9 такой обработке подвергался материал с высоким

- 23 -

содержанием железа, а в примере 10 - материал с низким содержанием железа.

Отсутствие отжига перед первой холодной прокаткой сплава с повышенным содержанием железа (пример 9) приводит к образованию микротрещин, в результате чего все полученные изделия были забракованы при дефектоскопическом контроле. Характеристики частиц второй фазы, коррозионная стойкость, скорость ползучести и деформация радиационному росту в примере 10 заметно хуже, чем в предлагаемом материале, обработанном по предлагаемому способу.

#### Промышленная применимость

Наиболее эффективно настоящее изобретение может быть применено для изготовления изделий, используемых в активной зоне атомных реакторов. Кроме того, указанный материал может быть использован в химической промышленности, в медицинской промышленности и других областях техники, где требуются высокая коррозионная стойкость, пластичность, сопротивление разрушению, длительная прочность и высокая радиационная стойкость.

- 24 -

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Материал на основе циркония, содержащий ниобий, олово, железо, хром, углерод, кислород, кремний, и имеющий микроструктуру, включающую частицы оловосодержащих и железосодержащих интерметаллидов, отличающийся тем, что он содержит компоненты в следующем соотношении, мас.%:

	ниобий	- 0,5-1,5
	олово	- 0,9-1,5
10	железо	- 0,3-0,6
	хром	- 0,005-0,2
	углерод	- 0,005-0,04
	кислород	- 0,05-0,15
	кремний	- 0,005-0,15
15	цирконий	- остальное,
		при этом микроструктура материала включает частицы железо-
		содержащих интерметаллидов типа $Zr(Nb,Fe)_2$ , $Zr(Fe,Cr,Nb)$ ,
		$(Zr,Nb)_3 Fe$ , сумма которых равна или более 60 объемных %
20		от общего содержания железосодержащих интерметаллидов при
		расстоянии между частицами от 0,20 до 0,40 мкм.

2. Изделие, используемое в активной зоне атомных реакторов, из материала на основе циркония, включающее материал, содержащий ниобий, олово, железо, хром, углерод, кислород, кремний, цирконий- основа и имеющий микроструктуру, включающую частицы оловосодержащих и железосодержащих интерметаллидов, отличающееся тем, что материал изделия содержит компоненты в следующем соотношении, мас.%:

	ниобий	- 0,5-1,5
30	олово	- 0,9-1,5
	железо	- 0,3-0,6
	хром	- 0,005-0,2
	углерод	- 0,005-0,04
	кислород	- 0,05-0,15
35	кремний	- 0,005-0,15
	цирконий	- остальное,

а микроструктура изделия представляет собой циркониевую матрицу, упрочненную частицами оловосодержащих и железо-

- 25 -

содержащих интерметаллидов, при этом по меньшей мере 60 объемных % от общего количества железосодержащих интерметаллидов составляют частицы интерметаллидов типа Zr(Nb,Fe)<sub>2</sub>, Zr(Fe,Cr,Nb), (Zr,Nb)<sub>3</sub> Fe при расстоянии между частицами от 0,20 до 0,40 мкм.

3. Способ получения изделий, используемых в активной зоне атомных реакторов, из материала на основе циркония, содержащего ниобий, олово, железо, хром, углерод, кислород, кремний, включающий изготовление слитка, предварительную бета-обработку слитка, получение заготовки путем горячего формования слитка при температуре существования альфа-циркония, холодное формование заготовки с промежуточными отжигами при температуре существования альфа-циркония и доводка заготовки до получения готового изделия, отличающейся тем, что используют материал, содержащий компоненты в следующем соотношении, мас.%:

ниобий	- 0,5-1,5
олово	- 0,9-1,5
железо	- 0,3-0,6
хром	- 0,005-0,2
углерод	- 0,005-0,04
кислород	- 0,05-0,15
кремний	- 0,005-0,15
цирконий	- остальное,

при этом после горячего формования слитка при температуре существования альфа-циркония заготовку отжигают при температуре от 380°C до 650°C.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что после бета-обработки перед горячим формированием слитка заготовку отжигают при температуре от 380° до 650°C.

5. Способ по п.3 или 4, отличающийся тем, что перед отжигом после горячего формования заготовку подвергают закалке с температуры от 900°C до 1100°C, при этом указанный отжиг осуществляют при температуре от 380°C до 520°C.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что закалку осуществляют со скоростью от 60°C/c до 1000°C/c.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU93/00180

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl. 5 C22C 16/00, C22F 1/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5 C22C 16/00, C22F 1/16, 1/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A1,2607146 (GENERAL ELECTRIC CO), 2 September 1976 (02.09.76). ---	1-6
A	DE,A1,2432664 (AB ATOMENERGI; NYKOPING et al), 30 January 1975 (30.01.75). ---	1-2
A	EP,A1,0415134 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION), 6 March 1991 (06.03.91). ---	1-6
A	US,A,5019333 (MITSUBISHI METAL CORPRATION et al) 28 May 1991 (28.05.91). -----	1-2

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

## Date of the actual completion of the international search

28 October 1993 (28.10.93)

## Date of mailing of the international search report

08 December 1993 (08.12.93)

## Name and mailing address of the ISA/ RU

Authorized officer

## Facsimile No.

Telephone No.

## ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №  
PCT/RU93/00180

**A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**  
 C22C 16/00, C22F 1/18  
 Согласно Международной патентной классификации (МКИ-5)

**В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:**

Проверенный минимум документации (Система классификации и индексы): МКИ-5

C22C 16/00, C22F 1/16, 1/18

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):

**С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория *)	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №.
A	DE, A1, 2607146 (GENERAL ELECTRIC CO), 2 сентября 1976 (02.09.76)	1-6
A	DE, A1, 2432664 (AB ATOMENERGI, NYKOPING и другие), 30 января 1975 (30.01.75)	1-2
A	EP, A1, 0415134 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION), 6 марта 1991 (06.03.91)	1-6
A	US, A, 5019333 (MITSUBISHI METAL CORPORATION и другие), 28 мая 1991 (28.05.91)	1-2

последующие документы указаны в продолжении графы С  данные о патентах-аналогах указаны в приложении

\* Особые категории ссылочных документов:  
 "A" - документ, определяющий общий уровень техники.  
 "E" - более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее.  
 "O" - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.  
 "Р" - документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета.

"T"-более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения.  
 "X"-документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень.  
 "Y"-документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории.  
 "&" -документ, являющийся патентом-аналогом.

Дата действительного завершения международного поиска 28 октября 1993 (28.10.93)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 8 декабря 1993 (08.12.93)
Наименование и адрес Международного поискового органа:  Всероссийский научно-исследовательский институт государственной патентной экспертизы, Россия, 121858, Москва, Бережковская наб. 30-1 факс (095)243-33-37, телетайп 114818 ПОДАЧА	Уполномоченное лицо:  Г.Лукина тел. (095)240-58-22

THIS PAGE BLANK (USPTO)